

論 文 要 旨

エポキシ化大豆油を用いた

歯科用 3D プリンティング材料に関する研究

令和5年度

北海道医療大学大学院歯学研究科

松木 優子

【緒論】

近年、歯科領域でのデジタル技術の応用が急速に進んでいる。特に歯科矯正領域では、口腔内スキャナによる光学印象やコーンビームCTによる三次元情報を矯正治療のための診断や治療計画の立案に活用する他、口腔内スキャナで取り込んだデジタルデータを基に設計、製作されるアライナー型矯正装置による歯科矯正治療が普及している。

現在主流となるアライナー型矯正装置の製法では多数の3Dプリンター造形模型が用いられるが、使用される歯科用3Dプリンティング樹脂材料はそのほとんどが石油資源由来となっている。今後歯科のデジタル化が進むにつれ3Dプリンティング材料の消費はさらに増加していくことが予想され、持続可能な材料への切り替えが望まれる。近年、製造業における3Dプリンティングの領域では、化石資源由来の材料の代替として、再生可能な原材料を使用した材料の開発が行われているが、未だ歯科領域への応用について検討している例は少ない。そこで本研究では、既存材料に替わるエポキシ化大豆油をベースとした3Dプリンティング材料の歯科領域における利用可能性について検討することを目的とし、市販材料との比較を行った。

【材料および方法】

1. 材料

エポキシ化大豆油ベース樹脂はエポキシ化大豆油アクリレート、エポキシ化大豆油メタクリレートをベースとし、希釈剤としてテトラヒドロフルフリルメタクリレート (THFMA) とイソボルニルメタクリレート (IBOMA)、2-イソプロピル-2-メタクリロイル オキシ アダマンタン (PADMA)、光重合開始剤としてフェニルビス-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド (BAPO) を使用した。エポキシ化大豆油アクリレート、またはエポキシ化大豆油メタクリレートに希釈剤、光重合開始剤を添加し50℃で1時間攪拌した。また、比較する市販材料として2種類の歯科用3Dプリンター用模型材料を選択した。

各材料を内径4mm深さ3mmの型に流し込み、405nmのLED光を1時間照射し硬化させた。

2. 3Dプリンティング

各試験に用いる試験片は3Dモデリングソフト (Tinkercad、Autodesk) により設計し、DLP方式の3Dプリンター (Pro 95、SprintRay) で造形した。層厚は50μmとした。メーカーの

推奨に従い、洗浄・乾燥機(Pro Wash/Dry、SprintRay)を使用して造形物をイソプロピルアルコールで洗浄、乾燥した後にプラットフォームから造形物を取り外しポストキュア(Pro Core、SprintRay)を行った。

3. フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)

硬化前後の各樹脂に対し赤外分光光度計 (FTIR-6600 JASCO) を用いてフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) 測定を行った。測定は減衰全反射 (ATR) モードで $4000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の間で行った。

4. 押し込み試料の機械的性質の評価

3D プリンターで造形した各試料についてナノインデンテーション試験 (ENT-1100A、エリオニクス) により硬さ、弾性係数を評価した。押し込み荷重は 10 mN とした。

5. 熱分析

3D プリンターで造形した試料に対し、熱重量測定装置 (TGA-50、SHIMADZU)、示差走査熱量計 (TA-DSC2500、TA Instruments)、熱機械分析装置 (TMA Q400、TA Instruments) を使用し熱特性を評価した。

6. 3D プリンター造形試料の機械的性質の評価

3D プリンターで造形した各試料についてナノインデンテーション試験により硬さ、弾性係数を評価した。押し込み荷重は 10 mN とした。

また、造形した棒状試料 ($2 \times 2 \times 25\text{ mm}$) について小型卓上試験機 (EZ Test、島津) を用いて 3 点曲げ試験を実施した。500 N ロードセルを用いて、クロスヘッド変異速度 2.0 mm/分 、ストロークを 7.0 mm として実施した。

7. 表面性状の観察

押し込みと 3D プリンターでの造形により得られた各試料に対し金蒸着を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JMS-7800F、JEOL) にて表面性状の観察を行った。

また、3D プリンターで造形した各試料について触針式表面形状測定器 (DektakXT、Bruker) を使用し、表面粗さを測定した。

8. 歯列模型での精度の検討

矯正用画像診断システム (Maestro 3D Dental Studio, AGE Solutions) により基準データとなる歯列模型を設計した。基準データをもとに各樹脂による歯列模型を 3D プリンターで造形し、技工用デスクトップ型スキャナによりデジタルデータを取得した。三次元解析ソフトウェア (Geomagic control X 2022, 3D systems) を用いて各データと基準データを重ね合わせ、精度評価を行った。

9. 統計学的分析

統計学的分析は統計解析ソフト (SPSS Statics 26, IBM) を用いて実施した。

【結果および考察】

FTIR にて硬化前後のエポキシ化大豆油ベース樹脂のスペクトラムを観察したところ、市販の材料と同様に炭素二重結合に相当するピークの減少が見られた。

機械的性質の評価では三種の希釈剤のうち IBOMA を添加した樹脂がその他の添加剤を添加した樹脂よりも硬度や弾性率が大きな値を示した。これは IBOMA の高い剛性に起因すると考えられる。アクリレートとメタクリレートの比較では、メタクリレートを含む樹脂が高い物性を示す傾向を示した。一般的に、アクリレート系樹脂は反応性が高く急速に硬化することから、不均一なポリマーネットワークが形成され、脆くて低靱性を示す傾向があるとされている。メタクリレートはアクリレートよりも反応性が低いため、光硬化性樹脂に組み込むことで機械的性質が向上したと考えられる。エポキシ化大豆油メタクリレートと IBOMA からなる樹脂は市販材料と類似する高い硬度を示し、熱分析でも高いガラス転移温度を示した。

SEM による観察では、エポキシ化大豆油ベース樹脂にて市販材料と同様に積層幅に一致する間隔の縞模様が観察された。

エポキシ化大豆油メタクリレートベースの樹脂では表面粗さは小さい傾向を示し、歯列模型での精度の比較では、市販材料に類似する高い造形精度を示した。

【結論】

エポキシ化大豆油ベースの樹脂は既存の歯科用 3D プリンティング材料の代替となり得ることが示唆された。